

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-234550

⑬ Int.Cl.⁴B 01 J 31/02
C 07 D 301/12

識別記号

1 0 2

庁内整理番号

Z-7158-4G
7252-4C

⑭ 公開 昭和62年(1987)10月14日

審査請求 未請求 発明の数 2 (全8頁)

⑮ 発明の名称 触媒およびその使用法

⑯ 特 願 昭61-228768

⑰ 出 願 昭61(1986)9月27日

優先権主張 ⑱ 昭60(1985)12月24日 ⑲ 日本(JP) ⑳ 特願 昭60-296226

㉑ 発 明 者 石 井 康 敬 高槻市別所本町19-21

㉒ 出 願 人 株式会社 サン・ペト 茨城県鹿島郡波崎町大字砂山11番地2

ロケミカル

㉓ 代 理 人 弁理士 船越 康弘

明 細 書

1. 発明の名称

触媒およびその使用法

2. 特許請求の範囲

1. 一般式



(式中、Rの少なくとも一つは炭素数8～18のアルキル基であり、他のRは炭素数1～18のアルキル基またはベンジル基である。X⁻はアニオン性対イオンである。)で示される第四級アンモニウム化合物あるいは窒素環含有第四級アンモニウム化合物から誘導される第四級アンモニウムイオンと周期律表の第Ⅴ族元素およびタングステンのヘテロポリ酸イオンとの塩またはその過酸化物からなることを特徴とするオレフィン類のエポキシ化用触媒。

2. 第四級アンモニウムイオンが窒素環含有第四級アンモニウム化合物から誘導される特許請求の範囲第1項記載の触媒。

3. 窒素環がビリジン環からなる特許請求の範囲

第2項記載の触媒。

4. ヘテロポリ酸イオンがホスホノタングステン酸イオンからなる特許請求の範囲第1項～第3項のいずれかに記載の触媒。

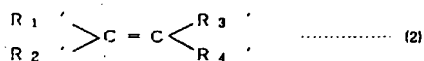
5. 過酸化物がヒドロパーオキシタイプあるいはパーオキシタイプのものである特許請求の範囲第1項～第4項のいずれかに記載の触媒。

6. 一般式



(式中、Rの少なくとも一つは炭素数8～18のアルキル基であり、他のRは炭素数1～18のアルキル基またはベンジル基である。X⁻はアニオン性対イオンである。)で示される第四級アンモニウム化合物あるいは窒素環含有第四級アンモニウム化合物から誘導される第四級アンモニウムイオンと周期律表の第Ⅴ族元素およびタングステンのヘテロポリ酸イオンとの塩からなる触媒を用いて、オレフィン類と過酸化水素とを0～120度の温度、溶媒中で反応させることを特徴とするオレフィン類のエポキシ化用触媒の使用法。

7. オレフィン類が一般式



(式中、 R_1' 、 R_2' 、 R_3' および R_4' は二重結合を有していてもよい一価の炭化水素基であり； R_1' および R_2' または R_3' および R_4' は一緒になって二重結合を有していてもよい二価の炭化水素基を表わすか；あるいは R_1' および R_3' または R_2' および R_4' は一緒になって二重結合を有していてもよい二価の炭化水素基を表わす)で示される化合物である特許請求の範囲第6項記載の使用法。

8. 該触媒を予め過酸化水素処理を行って反応に供する特許請求の範囲第6項または第7項記載の使用法。

9. 溶媒が非親水性溶媒である特許請求の範囲第6項～第8項のいずれかに記載の使用法。

10. 非親水性溶媒がハロゲン化炭化水素である特許請求の範囲第9項記載の使用法。

3. 発明の詳細な説明

と相間移動触媒を併用する方法(特開昭57-156475号公報)がある。しかし、この方法は、大過剰のオレフィンを反応に供して実施するため、オレフィンの転化率が必然的に低くなる欠点があり、かつ反応系に導入される水を極力少なくするため比較的高濃度(50%)の過酸化水素水を使用しているので取り扱いが困難であり、設備上の経済性も不利な方法である。

<問題点を解決するための手段>

本発明の目的は、上述の事情に鑑み、取り扱いの容易な比較的低濃度の過酸化水素水を用いることができ、かつオレフィンの転化率、エポキシドへの選択率が従来になく高い、オレフィン類のエポキシ化用触媒およびその使用法を提供することにある。

すなわち、本発明は、一般式



(式中、 R の少なくとも一つは炭素数8～18のアルキル基であり、他の R は炭素数1～18のアルキル基またはベンジル基である。 X^- はアニオン性

<産業上の利用分野>

本発明は、オレフィン類(本発明において、オレフィン類とはオレフィンおよびオレフィン系化合物をいう。)と過酸化水素とからエポキシ化物(エポキシド)を製造する際に有用な触媒およびその使用法に関する。

<従来の技術および問題点>

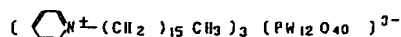
一般に、オレフィン類と過酸化水素との反応によるエポキシド生成反応では、オレフィンの転化率およびエポキシドへの選択率がともに低い。転化率が低いのは、過酸化水素が低温反応では未反応で残り、高温では分解して酸素を発生し、反応に有効に消費されないためである。またエポキシドへの選択率が低いのは、過酸化水素とともに反応系に導入される水および反応により生ずる水が原因となってポリオールを副生するためである。

従来、オレフィン類と過酸化水素との反応により対応するエポキシドを製造するにあたり、上記問題点を解決するため特定の触媒を使用する方法が提案されている。たとえば、特定元素の誘導体

対イオンである。)で示される第四級アンモニウム化合物あるいは窒素環含有第四級アンモニウム化合物から誘導される第四級アンモニウムイオンと周期律表の第V族元素およびタングステンのヘテロポリ酸イオンとの塩またはその過酸化物からなることを特徴とするオレフィン類のエポキシ化用触媒および上述の触媒を用いてオレフィン類と過酸化水素とを0～120℃の温度、溶媒中で反応させることを特徴とするオレフィン類のエポキシ化用触媒の使用法に関する。以下、本発明をさらに詳細に説明する。

本発明の触媒は、第四級アンモニウムイオンと周期律表の第V族元素およびタングステンのヘテロポリ酸イオンとの塩であり、一般式(1)で示される第四級アンモニウム化合物あるいは窒素環含有第四級アンモニウム化合物と上述のヘテロポリ酸類を水などの溶媒にそれぞれ溶解させたのち混合反応させ、使用した溶媒に不溶の目的の塩を析出させたのち、これを単離精製することにより得ることができる。赤外吸収スペクトルおよび元素分

析などから、得られた塩たとえばセチルビリジニウムイオンとホスホノタングステン酸イオンとから得られた塩は、次の分子式で示されることがわかった。



本発明のもうひとつの特徴である、上述の触媒塩を反応供試前に予め過酸化水素処理を行って触媒活性を高める方法は、たとえば、上述のようにして調製した触媒塩を35%濃度の過酸化水素水中で分散攪拌処理したのち単離精製することにより容易に得ることができる。また、第四級アンモニウム化合物の過酸化水素水溶液とタングステンのヘテロポリ酸の過酸化水素水溶液とを混合攪拌することにより、一挙に目的の触媒塩を得ると同時にその触媒活性を高めることもできる。

触媒を予め過酸化水素で処理することによりその触媒活性が高まる理由は、おそらく有機合成化学協会第19回酸化反応討論会講演要旨集第88頁記載の構造に相当する過酸化物（ヒドロパーオキシ

タイプあるいはパーオキシタイプ）が触媒に生成するためと思われる。

一般式(1)で示される第四級アンモニウム化合物の具体例としては、トリオクチルメチルアンモニウムクロライド、ジラウリルジメチルアンモニウムクロライド、ラウリルトリメチルアンモニウムブロマイド、ステアリルトリメチルアンモニウムクロライド、ラウリルジメチルベンジルアンモニウムハイドロオキサイド、ステアリルジメチルアンモニウムブロマイドなどである。

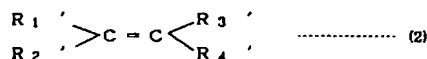
窒素環含有第四級アンモニウム化合物としては、窒素環がビリジン環、ピコリン環、キノリン環、イミダゾリン環およびモルホリン環などからなる第四級アンモニウム化合物が挙げられるが、それらのうちでは、ビリジン環を含有する第四級アンモニウム化合物が好ましい。窒素環含有第四級アンモニウム化合物としては、具体的には下記のもが挙げられる。

アルキルビリジニウム塩（アルキル基の炭素数が8～20のもの（以下、この項のアルキル基は同

様のものを示す）たとえばN-セチルビリジニウムクロライド（以下、この項の対アニオンは同様のもをを示す）、アルキルピコリニウム塩（N-ラウリルピコリニウムブロマイドなど）、アルキルキノリニウムおよびアルキルイソキノリニウム塩、アルキルヒドロキシエチルイミダゾリン塩、アルキルヒドロキシエチルモルホリン塩などである。

周期律表の第V族元素およびタングステンのヘテロポリ酸類としては、具体的にはホスホノタングステン酸（リンタングステン酸、12-タングストリン酸）、アルセノタングステン酸およびこれらのナトリウム塩などが挙げられ、それらのうちホスホノタングステン酸が特に好ましい。

本発明におけるオレフィン類としては下記一般式



（式中、 R_1' 、 R_2' 、 R_3' および R_4' は二重結合を有していてもよい一価の炭化水素基

であり、 R_1' および R_2' または R_3' および R_4' は一緒になって二重結合を有していてもよい二価の炭化水素基を要すか；あるいは R_1' および R_3' または R_2' および R_4' は一緒になって二重結合を有していてもよい二価の炭化水素基を要す）で示される化合物が用いられる。

一般式(2)において、 R_1' 、 R_2' 、 R_3' および R_4' は二重結合を有していてもよい一価の炭化水素基であり、この炭化水素基としては脂肪族炭化水素基たとえば炭素数1～30の直鎖または分岐のアルキル基またはアルケニル基；脂環式炭化水素基たとえば炭素数3～12の分岐していてもよいシクロアルキル基、シクロアルケニル基またはポリシクロアルキル基；および芳香族炭化水素基たとえばアリール基、アルカリール基、アラール基が挙げられる。 R_1' および R_2' または R_3' および R_4' が一緒になって二重結合を有していてもよい二価の炭化水素基としては、炭素数3～11の基（アルキレン基、アルケニレン基など）が挙げられる。また R_1' および R_3' また

は R_2' および R_4' が一緒になって二重結合を有していてもよい二価の炭化水素基としては、炭素数1~10の基(アルキレン基、アルケニレン基など)が挙げられる。一般式(4)で示されるオレフィン類としては下記の化合物が挙げられる。

1. 脂肪族オレフィン性不飽和炭化水素

(1) アルケン

エチレン、プロピレン、ブテン、ペンテン、1-ヘキセン、3-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-ウンデセン、1-ドデセン、1-トリデセン、1-テトラデセン、1-ペンタデセン、1-ヘキサデセン、1-ヘプタデセン、1-オクタデセン、1-ノナデセン、1-アイコセン、ジイソブチレン、プロピレンの三または四量体など。

(2) ポリエン

ミルセンなどの鎖式テルペン；ポリブタジエンなど。

2. 芳香族オレフィン性炭化水素

スチレン、 α -メチルスチレン、ジビニルベン

ゼン、スチルベンなど。

3. 脂環式オレフィン性炭化水素

シクロアルケンまたはシクロポリエンたとえばシクロペンテン、シクロヘキセン、シクロヘプテン、シクロオクテン、シクロデセン、シクロペンタジエン、シクロオクタジエン、シクロドデカトリエンなど；ジシクロアルカポリエンたとえばジシクロペンタジエン、テトラヒドロインデンなど；アルキレンシクロアルカンたとえばメチレンシクロプロパン、メチレンシクロペンタン、メチレンシクロヘキセンなど；ビニルシクロアルケンたとえばビニルシクロヘキセンなど；環式テルペンたとえば α -リモネン、ピネン、カンフエンなど；ノルボルネン化合物たとえばノルボルネン、メチルノルボルネン、エチルノルボルネン、ビニルノルボルネン、エチリデンノルボルネンなど。

上記オレフィン類は二種以上の混合物としても使用できる。

本発明における過酸化水素は慣用のものでよく、その濃度が通常3~70重量%の水溶液のものを

用することができるが、取り扱いの容易な20~35%濃度のものを使用するのが好ましい。オレフィン類と過酸化水素とを反応させるにあたり、オレフィン類と過酸化水素との比率は当量でよいが、いずれか一方の原料をモル過小または過大にすることもできる。たとえばオレフィン1モルあたり通常0.1~5モルの過酸化水素を使用し得るが、好ましくは0.7~2モルを使用する。

触媒使用量は、オレフィン1モルあたり、その下限が通常0.00005モル以上、好ましくは0.0001モル以上、最も好ましくは0.0005モル以上であり、その上限は通常0.5モル以下、好ましくは0.1モル以下である。

溶媒は反応剤(オレフィン類、過酸化水素)および生成したエポキシ化物に対して可能な限り不活性のものが使用される。たとえば、アルコール(炭素数1~6の第1、2、3級の一価アルコールたとえばメタノール、エタノール、 n -またはイソプロパノール、第3級ブタノール、アミルアルコール、シクロヘキサノールなど)、多価アル

コール(エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリンなど)、多価アルコール誘導体(エチレンオキシド、プロピレンオキシドのオリゴマーたとえばジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール；このオリゴマーのエーテルたとえばジメトキシエチレングリコール、ジエトキシエチレングリコール、ジメトキシジエチレングリコールなど)、エーテル(エチルエーテル、イソプロピルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフランなど)、エステル(アルコール、多価アルコールの硫酸エステルまたは酢酸エステルたとえば酢酸エチルなど)、ケトン(アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジエチルケトン、メチルプロピルケトン、シクロヘキサノン、アセチルアセトンなど)、窒素化合物(ジメチルホルムアミド、ニトロメタンなど)、リン化合物(リン酸エステルたとえばトリエチル、トリオクチル、ジエチルヘキシルエステルなど)、ハロゲン化炭化水素(クロロホルム、四塩化炭素、二塩化エチレン

など)、脂肪族炭化水素(n-ヘキサンなど)、芳香族炭化水素(ベンゼン、トルエン、キシレンなど)、脂環式炭化水素(シクロヘキサンなど)などが使用できる。これらのうち好ましい溶媒は非親水性溶媒であるハロゲン化炭化水素、脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素、脂環式炭化水素であり、特に好ましい溶媒は、ハロゲン化炭化水素である。

反応はオレフィン、溶媒、触媒を仕込み、昇温し、反応温度で過酸化水素水を滴下し、反応、熟成させる方法をとることができる。反応温度は、通常0～120℃、好ましくは20～80℃である。反応温度が120℃より高くなると過酸化水素の自己分解が著しく、また0℃未満では反応が著しく遅くなる。反応時間は、使用する触媒、溶媒、オレフィンにより種々変えることができるが、通常数分～50時間である。反応後は、抽出または／および蒸留などにより触媒、水、溶媒を除いて目的とするオレフィンのエポキシ化物を得る。

本発明により得られるオレフィンのエポキシ化

物は、エポキシ樹脂の原料として、また有機化学薬品、医薬、農薬などの中間体として有用である。
<実施例>

以下、実施例により本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。
実施例1

(触媒塩の調製)

容積200mlのフラスコに、セチルビリジニウムクロライド5.31ミリモルを含む水溶液70mlを入れ、次いで、水10mlに溶解したリタングステン酸約1.7ミリモルを加えて、50℃で2時間攪拌反応させると乳白色の固体が次第に生成してきた。水溶液を遠心分離し、水洗浄後、真空乾燥して精製することにより白色固体が収率70%で得られた。

赤外吸収スペクトルおよび元素分析などから、このものはトリセチルビリジニウム-12-タングストリン酸(Ⅰ)であることがわかった。

(活性化触媒塩の調製)

容積100mlのフラスコに、実施例1で調製したトリセチルビリジニウム-12-タングストリン酸

5gと35%過酸化水素水50mlを加え、50℃で5時間はげしく攪拌した。反応後、遠心分離、水洗浄、真空乾燥を行うと、白色固体の活性化触媒、すなわちトリセチルビリジニウム-12-タングストリン酸の過酸化物(Ⅱ)が得られた。

(エポキシ化反応例)

(Ⅰ) 容積50mlのフラスコに、1-オクテン6.5ミリモル、クロロホルム15mlおよび(Ⅰ)0.026ミリモルを加えた後、攪拌下に35%過酸化水素水9.8ミリモルを徐々に加え、温度60℃で所定時間反応させた。反応後、遠心分離により水層を分液しクロロホルム層を得た。さらに水層をクロロホルム25mlで抽出、分液しクロロホルム層を得た。

得られた両クロロホルム層を合わせたのち、これをガスクロマトグラフにより分析し、各反応時間における1-オクテンのエポキシ化率(転化率×選択率)を求めた。結果を第1図に示す。

(Ⅱ) 触媒(Ⅰ)の代わりに(Ⅱ)を使用した場合は、(Ⅰ)の実験と同様に行った。結果を第1図に示す。

(Ⅲ) 比較例として、触媒(Ⅰ)0.026ミリモルの代わりにトリセチルビリジニウム-12-モリブドリン酸(Ⅲ)0.026ミリモルを用いた場合は、(Ⅰ)の実験と同様に行った。結果を第1図に示す。

なお、第1図中、○、△、及び×印は以下の通りである。

○：エポキシ化反応例(Ⅱ)(触媒：活性化トリセチルビリジニウム-12-タングストリン酸(Ⅱ))の結果を示す。

△：エポキシ化反応例(Ⅰ)(触媒：トリセチルビリジニウム-12-タングストリン酸(Ⅰ))の結果を示す。

×：比較例、エポキシ化反応例(Ⅲ)(触媒：トリセチルビリジニウム-12-モリブドリン酸(Ⅲ))の結果を示す。

第1図で明らかなように、本発明の触媒(Ⅰ)を用いた反応(△印)は、モリブデン系触媒(Ⅲ)を用いた比較例(×印)に比べてエポキシ化率が高く、かつ反応時間が短縮されているのがわかる。

また、過酸化水素処理により活性化された本発明の触媒(II)を用いた反応(○印)は、さらにエポキシ化率が高く、かつ反応時間もより短縮されている。

実施例2

オレフィンとしてジシクロペンタジエンを用いたほかは、実施例1(II)の実験と同様に行った。反応条件(温度、時間)および得られた結果を表1に示す。

表 1

	反応温度 (℃)	反応時間 (時間)	転化率 (%)	生成物の選択率 (%)		
				モノエポキシド-1	モノエポキシド-2	ジエポキシド
(1)	56	2	99	34	8	58
(2)	20	21	96	53	17	30

(注)

モノエポキシド-1:



吸収を示すことから、このものはトリセチルビリジニウム-12-タングストリン酸のパーオキシ型過酸化物(IV)であることがわかった(第2図参照)。

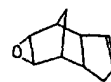
(エポキシ化反応例)

(1) 容積50mlのフラスコに、シクロヘキセン6.5ミリモル、クロロホルム15ml及び(IV) 0.026ミリモルを加えた後、攪拌下に35%過酸化水素水9.8ミリモルを徐々に加え、温度60℃で5時間反応させた。実施例1(II)の実験と同様の後処理を行って得たシクロヘキセンのエポキシ化率は95%であった。

(2) 比較例として、触媒(IV) 0.026ミリモルの代わりにセチルビリジニウムクロライド 0.078ミリモルとリンタングステン酸 0.026ミリモルとの混合触媒(V)を用いたほかは、(1)の実験と同様に行った。反応5時間後のエポキシ化率は12%であり、反応24時間後においてもエポキシ化率は15%にとどまった。

<発明の効果>

モノエポキシド-2:



ジエポキシド:



表1で明らかなように、生成物のエポキシドへの選択率は100%であり、ポリオールはまったく副生しなかった。

実施例3

(活性化触媒塩の調製)

予め、セチルビリジニウムクロライド3ミリモルを含む35%過酸化水素水溶液40mlとリンタングステン酸1ミリモルを含む35%過酸化水素水溶液10mlとを作製し、それらを容積100mlのフラスコ中に徐々に加えて40℃で2時間反応させると白色の沈澱が生成した。水浴分および過剰の過酸化水素水を吸引濾別したのち真空乾燥することにより、白色固体が収率80%で得られた。赤外吸収スペクトルで540cm⁻¹および570cm⁻¹付近で顕著な特性

過酸化水素を用いてオレフィン類からエポキシドを生成する従来の反応では、過酸化水素とともに導入される水を少なくするため高濃度の過酸化水素を用いる必要があり、取り扱いが困難であった。またオレフィンの転化率およびエポキシドへの選択率も悪く、もちろんエポキシ化率(転化率×選択率)も不満足なものであった。

しかし、第四級アンモニウムイオンとタングステンのヘテロポリ酸イオンとの塩またはその過酸化物からなる本発明の触媒をオレフィンのエポキシ化反応に用いると、取り扱いの容易な比較的低濃度の過酸化水素水を使用することができる。しかも過酸化水素とともに導入される水および反応により生ずる水を特に除去する必要がなく、そのまま反応を進行させることができる。更に、上記従来の方法に比べて、本発明はオレフィンの転化率、エポキシドへの選択率及びエポキシ化率を相当高くすることが可能である。

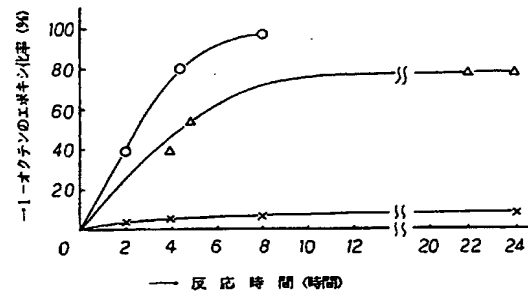
4. 図面の簡単な説明

第1図は実施例1の結果を示す。各触媒につき

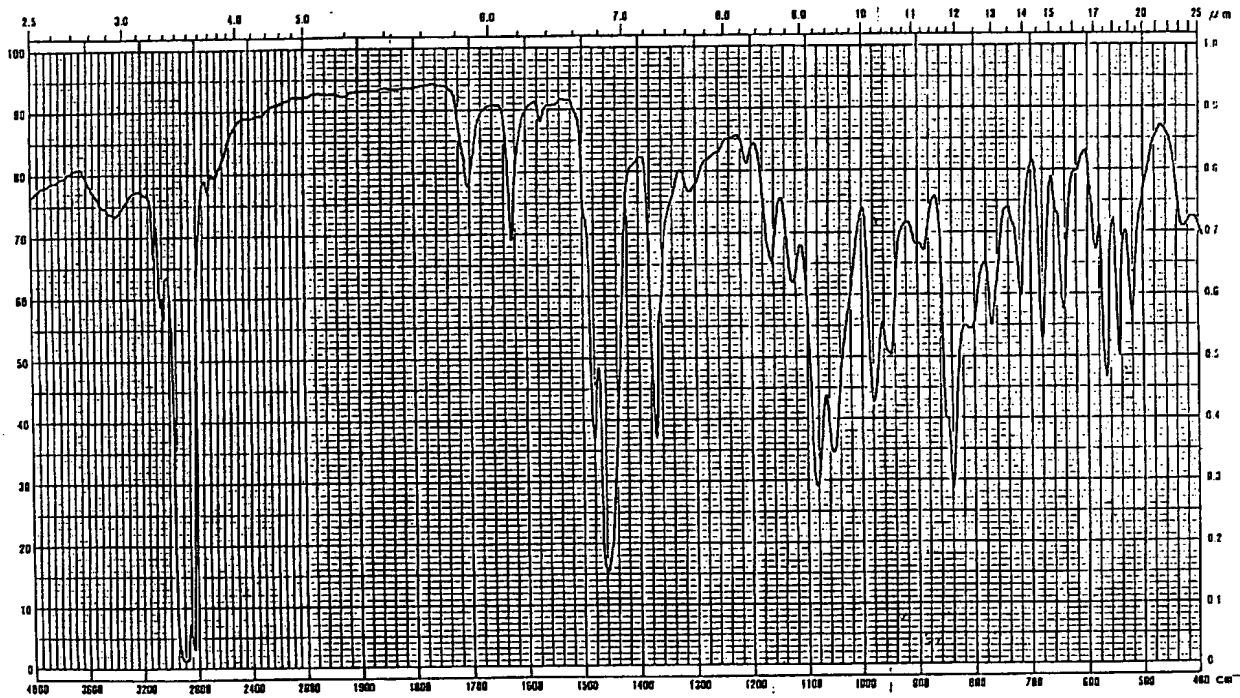
1-オクテンのエポキシ化率(%, 転化率×選択率)を反応時間に対してプロットした図である。
第2図はトリセチルビリジニウム-12-タングストリン酸のパーオキシ型過酸化物の赤外吸収スペクトル図である。

特許出願人 株式会社サン・ペトロケミカル
代理人 弁理士 船越康弘

第1図



第2図



手 続 補 正 書 (自 発)

昭和61年10月25日

特許庁長官 黒 田 明 雄 殿



1. 事件の表示

昭和61年特許願第228768号

2. 発明の名称

触媒およびその使用法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 茨城県鹿嶋市波崎町大字砂山11番地2

名称 株式会社 サン・ペトロケミカル

代表者 柴 田 和 夫

4. 代 理 人 ㊞ 601-13

住所 京都市伏見区醍醐古道町10番地の4

氏名 (8080) 弁理士 船 越 康 弘

TEL 075-571-1122



5. 補正命令の日付 自 発

6. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄

7. 補 正 の 内 容

明細書の「発明の詳細な説明」の欄、第18頁第13行目に「エボキシカ
反応例3」とあるのを、「エボキシ化反応例3」と訂正する。

